

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 015 355.8

Anmeldetag: 17. März 2004

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG, 64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: (Meth)acrylatsirup als Suspensionsstabilisatoren
für Farbmittel

IPC: C 08 L, C 09 D, C 09 B

| | |
|-------------|-----|
| RECEIVED | |
| 07 FEB 2005 | |
| WIPO | PCT |

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Faust

(Meth)acrylatsirup als Suspensionsstabilisatoren für Farbmittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft funktionelle (Meth)acrylatsirupe oder Monomer-Polymer-systeme als Bindemittel und als Suspensionsstabilisatoren für Farbmittel und Farbmittelkonzentrate. Unter funktionellen Sirupen werden im folgenden teilpolymerisierte Mischungen aus Methylmethacrylat (MMA) und funktionalisierten Methacrylaten verstanden. Die Teilpolymerisation wird soweit durchgeführt, dass ein noch pumpbares Monomer-Polymergemisch entsteht. Zur Einfärbung von Kunststoffen stehen in der Technik Farbmittel zur Verfügung, die nahezu jede gewünschte Einfärbung des Kunststoffformkörpers ermöglichen. Kunststoffe werden vorwiegend entweder durch Massefärbung bei der Herstellung der Kunststoffe oder bei der Verarbeitung von Kunststoffpulvern bzw. -granulaten eingefärbt. Das Einfärbeverfahren wird dem jeweiligen Kunststoff anpasst. Bei der Einarbeitung der Farbmittel in die Kunststoffmonomeren bzw. in die Präpolymerisate bedient man sich vorteilhaft bestimmter Farbmittelkonzentrate, die aus den Farbmitteln bzw. Pigmenten zusammen mit Bindemitteln bestehen. Man bezeichnet diese Mischungen als Masterbatches. Auch beim Einfärben von Kunststoffpulvern oder -granulaten bedient man sich ähnlicher Techniken. Die hauptsächliche Schwierigkeit besteht darin, eine gleichmäßige Verteilung der Pigmente im Pigmentmittelkonzentrat zu erreichen, was wiederum eine Voraussetzung für die gleichmäßige Pigmentverteilung im Kunststoffformkörper darstellt. Pigmentagglomerationen in Kunststoffformkörpern beeinträchtigen regelmäßig deren mechanische und optische Eigenschaften.

EP 0 130 576 (Röhm GmbH) beschreibt ein festes polymeres Bindemittel und die daraus hergestellten Farbmittelkonzentrate.

Aufgaben

Die Mittel zum Einfärben von Acrylglas in Massefärbung nach dem Stand der Technik konnten nicht allen Anforderungen gerecht werden.

Die Anforderungen richten sich dabei sowohl auf die akute Einarbeitbarkeit der Farbmittelkonzentrate als auch auf die Auswirkungen auf die damit eingefärbten Acrylgläser:

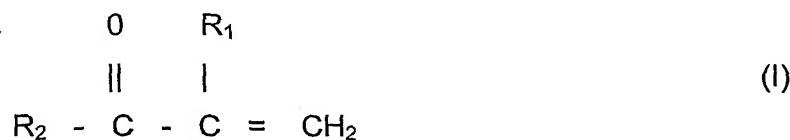
- Die Farbmittelkonzentrate sollen gute Löslichkeit im Monomeren bzw. in Präpolymerisaten aufweisen. Sie sollen ferner den Polymerisationsverlauf und die Entformung der Produkte von den Glasplatten der Form nicht beeinträchtigen. Die Pigmente sollen gut in den Polymerisationsansätzen dispergiert sein und vor allem muss der erreichte disperse Zustand der Pigmente hinreichend stabil sein, d. h. es darf keine Sedimentation oder Reagglomerierung der Pigmente stattfinden. Anzustreben ist, dass die mit den Farbmittelkonzentraten hergestellten Dispersionen über einen Zeitraum von Stunden bis Tagen stabil bleiben, um in der Fertigung die erwünschte Flexibilität zu besitzen.
- Die Farbmittel bzw. Pigmente sollen sich mechanisch gut zu einem Farbmittelkonzentrat verarbeiten lassen.
- Die nach Abschluss der Polymerisation anfallenden Verarbeitungsprozesse des Acrylglasses wie Tempern, Umformen, Recken etc. sollen nicht negativ beeinflusst werden.

- Die sonstigen mechanischen Eigenschaften der eingefärbten Acrylgläser, die Vicat-Erweichungstemperatur sowie das Bewitterungsverhalten sollen nicht schlechter ausfallen als bei normalem Acrylglas.

Lösung

Es wurde nun gefunden, dass der teipolymerisierte Sirup zur Pigmentstabilisierung gemäß den Patentansprüchen zur Lösung der dargestellten Aufgabe sehr gut geeignet ist. Der teipolymerisierte Sirup enthält ein Polymerisat aus den Komponenten:

- A) Methylmethacrylat in Anteilen von 90 – 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisates
- B) 0,1 – 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtpolymerisat P aus einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren der Formel I



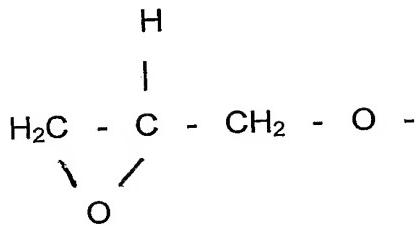
wobei R_1 für Wasserstoff oder für Methyl steht und R_2 für einen eine funktionelle Gruppe aufweisenden Rest aus einem der folgenden Typen a) bis g)

- a) einer Hydroxygruppe
 - b) einer NR_3 -Gruppe, wobei R_3 und R_4
- $$\begin{array}{c}
 | \\
 R_4
 \end{array}$$

unabhängig voneinander für Wasserstoff, einem linearen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 – 6 Kohlenstoffatomen bedeuten oder worin R₃ zusammen mit R₄ unter Einbeziehung des Stickstoffs und gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatomen ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches System bilden,

- c) einer R'₃R'₄N – X – Y-Gruppe, wobei X eine lineare oder eine gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls cyclische Alkylengruppe mit 2 bis insgesamt 10 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff oder einen Rest –NR₅- bedeutet und R'₃ sowie R'₄ die gleichen Bedeutungen wie R₃ und R₄ besitzen und R₅ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder
 - d) einer Gruppe HO – X' – Y', wobei X' und Y' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen,
 - e) einer Gruppe
- The diagram shows a nitrogen atom (N) bonded to an R₆ group. This nitrogen is also bonded to one end of a six-membered cyclohexane ring. The other five carbons of the ring are represented by a zigzag line. Attached to the ring at the position opposite to the nitrogen are two groups: (X'')_n and Y''. The symbol n indicates that there can be either zero or one of these groups.
- wobei X'' und Y'' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen, n für null oder eins und R₆ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
 - f) einer Gruppe (R₇O)₃– Si – X''' – Y''', worin R₇ einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet und X''' sowie Y''' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen

g) einer Gruppe



darstellen.

Der erfindungsgemäße Sirup lässt sich sehr gut zusammen mit allen an sich bekannten Pigmenten verarbeiten und dispergieren.

Verwendung des Sirups als Zusatz für Farbmittelkonzentrate

Die zur Herstellung der verwendeten Farbmittel sind die auch zur Einfärbung der Polymerisate geeigneten Farbmittel, d. h. sowohl anorganische als auch organische Farbstoffe oder Pigmente oder Nanoteilchen. Sie können bezogen auf die einzufärbenden Kunststoffe aus dem Stand der Technik entnommen werden (vgl. Vieweg-Esser, Kunststoff-Handbuch, Band IX, „Polymethacrylate“, C. Hansen Verlag 1975).

Besonders geeignet als Pigmente sind z. B. Russotypen, Eisenoxid, Titandioxid, Phthalocyaninblau und –grün Dioxazin und Chinacridon ähnliche Pigmente.

Die Konzentration der Farbmittel in dem erfindungsgemäßen Sirup liegt im allgemeinen bei 10 – 70 Gew.-%, vorzugsweise bei 30 – 60 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 40 – 50 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Sirups.

Die Einarbeitung der Farbmittel in den erfindungsmäßigen Sirup erfolgt mittels der üblichen Verfahren, die im Stand der Technik bekannt sind.

Der Anteil des Masterbatches am Gesamtansatz (der Gesamtansatz besteht im allgemeinen aus Monomeren, aus Präpolymerisat, aus dem erfindungsgemäß Sirup, aus Initiator, Reglern und weiteren Hilfsstoffen) beträgt in der Regel zwischen 0,05 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3 Gew.-%. Das Einbringen in die zur Polymerisation der Acryl- bzw. Methacrylharze gemäß dem Stand der Technik verwendeten Vorstufen wie Sirupe, Präpolymerisate und/oder Monomeren und Monomerengemische kann in der üblichen Weise, wie beispielsweise durch Einröhren vorgenommen werden. Die anschließenden Verarbeitungsschritte, beispielsweise das Verfüllen des Sirups in die formgebenden Polymerisationskammern und der nachfolgende Polymerisationsschritt können dann analog dem Verfahren des Standes der Technik vorgenommen werden, ebenfalls die anschließende Entformung der fertigen Polymerisatplatten.

Acrylharze (Matrixpolymere) sind in der Regel ganz oder zu wesentlichen Teilen aus Estern der Acryl- und der Methacrylsäure, insbesondere Methylmethacrylat (MMA) als Monomeren, gegebenenfalls neben MMA noch aus anderen copolymerisierbaren Monomeren, aufgebaut.

Die Matrixpolymere auf der Basis von Methylmethacrylat können z. B. noch Anteile von 0 bis etwa 45 Gew.-% an weiteren Comonomeren enthalten.

Genannt seien andere Ester der Methacrylsäure bzw. Acrylsäure, wie z. B. der Acrylsäuremethylester, Acrylsäurebutylester, α -Chloracrylsäuremethylester, Methacrylsäureäthylester; weiter (gegebenenfalls substituierte) Amide der Acryl- bzw. Methacrylsäure, wie Acrylamid und Methacrylamid, Methylolmethacrylamid und -acrylamid. Ferner Acrylnitril, Styrol und Derivate

dieselben, wie α -Methylstyrol, Vinylester von Carbonsäuren, wie Vinylacetat u. ä.

Besonders erwähnt sei die Anwesenheit von vernetzenden Monomeren, wie Äthylenglycoldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, Triglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder Allylverbindungen, wie z. B. Allylmethacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Ferner können Schlagzähmodifizier verwendet werden.

Die Durchführung der Polymerisation kann in an sich bekannter Weise unter Verwendung der Erfahrungen der Technik durchgeführt werden (vgl. H. Rauch-Puntigam und Th. Völker in „Acryl- und Methacrylverbindungen“, Springer-Verlag 1967 und J. Brandrup – E. H. Immergut, Polymer-Handbook, 2nd Edition, Wiley-Interscience (1975). Entsprechende Techniken sind bereits in der DE-PS 639 095 in den Grundzügen beschrieben worden.

Herstellung der Polymerivate

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation der Monomeren (wie den Acrylmonomeren, Styrol und Derivaten, Estern von Vinylverbindungen), können beispielsweise Peroxyd- oder Azoverbindungen in den üblichen Mengen verwendet werden. Zur Steuerung des Molgewichts eignen sich die bekannten Regler und/oder Retarder in den an sich bekannten Konzentrationen. Genannt seien z. B. organische Schwefelverbindungen oder Terpene.

Polymerisationsgrad und damit das Molekulargewicht der entstehenden Harzmoleküle lässt sich bekanntlich durch die Initiatorkonzentration oder/und Reglerkonzentration einstellen. So wird man bei der Polymerisation von Acrylharzen in der Regel 0,01 bis 1,0 Gew.-% an Initiator verwenden. Der Zusatz an Regler und/oder Retarder liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,2 Gew.-%. Im allgemeinen liegen die Molgewichte (M_w) der Matrixpolymerate im Bereich $2 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$. In der

Mehrzahl der Fälle ist das Matrixpolymerisat schwach vernetzt. Die Vicat-Erweichungstemperatur (nach DIN 53 460, Verfahren B) liegt in der Regel bei >100°C. Weiter können die Polymerisationsansätze noch die an sich bekannten Hilfsstoffe, wie UV-Absorber, Weichmacher, Licht- und Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Flammenschutzmittel etc., enthalten.

Herstellung des funktionellen pigmentstabilisierenden Sirups

Der Sirup kann ebenfalls in enger Anlehnung an die Polymerisationsverfahren des Standes der Technik hergestellt werden (siehe vorstehend „Herstellung der Polymerivate“).

Die Polymerisation wird im allgemeinen durch Radikalbildner ausgelöst, vorzugsweise durch Peroxid- oder Azoverbindungen in den üblichen Mengen (meist zwischen 0,02 und 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren). Auch die bekannten Redoxsysteme, Beschleuniger usw. können mit Vorteil Anwendung finden (vgl. H. Rauch-Puntigam „Acryl- und Methacrylverbindungen“, Springer-Verlag 1967). Zur Steuerung des Molgewichts eignen sich auch hier die bekannten Regler und/oder Retarder, z. B. Schwefelregler in den an sich bekannten Konzentrationen. Der Zusatz an Regler liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,2 Gew.-%.

Der Sirup wird beispielsweise nach folgender Vorschrift hergestellt:

Pro Ansatz werden etwa 750 kg MMA plus Zusätze benötigt. Der Ansatz enthält MMA, 5 % 2-Hydroxyethylmethacrylat, 1 % 2-Dimethylaminoethylmethacrylat sowie 0,04 % Initiator 2,2'-Azobis (2,4 dimethylvaleronitril). Nach guter Durchmischung wird die Hälfte der Lösung im Kochbehälter vorgelegt. Die zweite Hälfte verbleibt im Zulaufbehälter. Der Kochvorgang wird im Automatikbetrieb gestartet. Dabei wird die Lösung auf 73° C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur beginnt automatisch der Zulauf der zweiten Hälfte der

Lösung aus dem Zulaufbehälter zwischen 18 l/Min. und 30 l/Min. Die Temperatur soll 93° C nicht überschreiten. Nach beendetem Zulauf wird in den Kühlbehälter abgelassen. Der Polymerisatanteil beträgt je nach Kühlbedingungen 10 – 30 %. Die Viskosität, gemessen im 6 mm Ford Becher, beträgt 30 – 60 Sek. (gemäß DIN 53211).

Herstellung einer eingefärbten Acrylglasscheibe

Auch hier kann in Anlehnung an die Verfahrensweisen des Standes der Technik verfahren werden. Man geht z. B. vorteilhafterweise von einem Methacrylat-Präpolymerisat aus, das mit den üblichen Polymerisationshilfsmitteln und Farbmitteln versetzt wurde. Man trägt dann die erfindungsgemäß gewonnene Sirup-Präparation (1 – 3 %) bezogen auf den Ansatz, in den Ansatz ein, sorgt für intensive Mischung, z. B. mit Hilfe eines Rühraggregats, lässt vorzugsweise noch einige Zeit stehen, und füllt in die Polymerisationskammer ein. Man polymerisiert in üblicher Weise, wobei sich meist eine Endpolymerisation bei erhöhter Temperatur anschließt; beispielsweise im Temperschrank bei ca. 120°C. Nach dem Entformen erhält man eingefärbte Acrylglasplatten mit optimaler Pigmentverteilung, die nach dem Erhitzen auf Umformtemperatur und auch nach dem Recken einwandfreie Oberflächen aufweisen.

Varianten bei der Verwendung des funktionalisierten Methacrylat-Sirups

Variante 1 bei der Verwendung des funktionellen Sirups

Variante 1 des Verfahrens besteht darin, Farbpaste und den funktionellen Sirup im Verhältnis von 4 zu 1 zu mischen und dann diese Mischung in den Polymerisationskessel zu den restlichen Komponenten hinzuzufügen.

Die zweite Variante des Verfahrens besteht darin, die Farbe in Form eines Masterbatches zusammen mit dem funktionellen, erfindungsgemäßen Sirup im

Kessel vorzulegen und die restliche Polymerisationsmischung ganz oder teilweise hinzuzufügen und in die Polymerisationskammern zu füllen.

Vorteilhafte Wirkungen des erfindungsgemäßen Sirups

Der erfindungsgemäße Sirup erfüllt die eingangs dargestellten Forderungen der Technik in weitgehendem Maße.

Die Farbmittelkonzentrate lösen sich gut in den Monomeren bzw.

Präpolymerisaten. Ihr Zusatz beeinträchtigt den Polymerisationsverlauf nicht.

Sie bieten insbesondere bei der Entformung erhebliche Vorteile gegenüber dem Stand der Technik. So lässt sich z. B. der gefürchtete Glasbruch beim Entformen reduzieren bzw. völlig vermeiden. Positiv ist auch die relative Stabilität des dispersen Zustands zu bewerten.

Die nach Abschluß des Polymerisationsvorgangs anfallenden Verarbeitungsprozesse wie Temperi, Umformen, Recken etc. lassen sich gut durchführen.

Die mechanischen und optischen Eigenschaften der eingefärbten Acrylgläser, die Vicat-Erweichungstemperatur sowie das Bewitterungsverhalten, sind gegenüber normalem Acrylglas nicht beeinträchtigt.

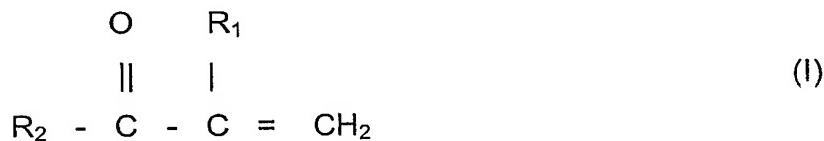
Patentansprüche

1. Funktioneller Sirup auf Basis von Methylmethacrylat,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Bindemittel ein Teilpolymerisat aus den Komponenten:

- A) Methylmethacrylat in Anteilen von 90 – 99,9 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtpolymerisat P)
- B) zu 0,1 – 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtpolymerisat P) aus einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren der Formel I

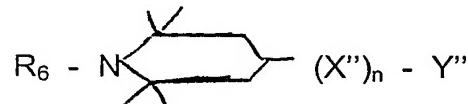


worin R_1 für Wasserstoff oder Methyl und R_2 für einen eine funktionelle Gruppe aufweisenden Rest, aus einer der folgenden Typen a) bis g)

- a) der OH-Gruppe
- b) einer NR_3 -Gruppe, wobei R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einem unverzweigten oder gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten oder worin R_3 zusammen mit R_4 unter Einbeziehung des Stickstoffs und

gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatomen ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches System bilden

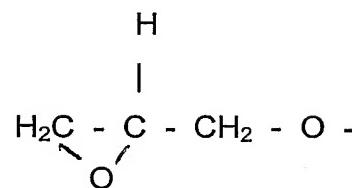
- c) einer $R'_3R'_4N - X - Y$ -Gruppe, wobei X eine lineare oder gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls cyclische Alkylengruppe mit 2 bis insgesamt 10 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff oder einen Rest $-NR_5-$ bedeutet und R'_3 sowie R'_4 die gleichen Bedeutungen wie R_3 und R_4 besitzen und R_5 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder
- d) einer Gruppe $HO - X' - Y'$, wobei X' und Y' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen
- e) einer Gruppe



wobei X'' und Y'' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen, n für null oder eins und R_6 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht

- f) einer Gruppe $(R_7O)_3 - Si - X''' - Y'''$ worin R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet und X''' sowie Y''' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen

g) einer Gruppe



darstellen und dass die Monomere zu 20 % polymerisiert werden.

2. Funktioneller Sirup gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Sirup eine Viskosität von 10 – 80 (6 mm Ford-Becher) aufweist.

3. Farbmittelkonzentrat zum Einfärben von Kunststoffen enthaltend ein in einem polymeren Sirup dispergiertes Farbmittel,

dadurch gekennzeichnet,

dass das polymere Bindemittel ein Teilpolymerisat aus den Komponenten

A) Methylmethacrylat in Anteilen von 90 bis 99,9 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtpolymerisat P)

- B) Zu 0,1 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtpolymerisat P) aus einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Monomeren der Formel I

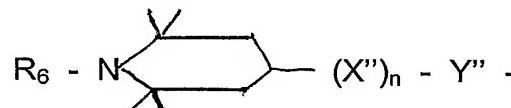


worin R_1 für Wasserstoff oder Methyl und R_2 für einen eine funktionelle Gruppe aufweisenden Rest, aus einer der folgenden Typen a) bis g)

- a) der OH-Gruppe
- b) einer NR_3 -Gruppe, wobei R_3 und R_4
- $$\begin{array}{c} | \\ \text{R}_4 \end{array}$$
- unabhängig voneinander für Wasserstoff, einem linearen oder gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten oder worin R_3 zusammen mit R_4 unter Einbeziehung des Stickstoffs und gegebenenfalls zusammen mit weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatomen ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches System bilden.
- c) einer $\text{R}'_3\text{R}'_4'\text{N}-\text{X}-\text{Y}$ -Gruppe, wobei X eine lineare oder gegebenenfalls verzweigte, gegebenenfalls cyclische Alkylengruppe mit 2 bis insgesamt 10 Kohlenstoffatomen, Y Sauerstoff oder einen Rest $-\text{NR}_5-$ bedeutet und R'_3 sowie R'_4 die gleichen Bedeutungen wie R_3 und R_4 besitzen und

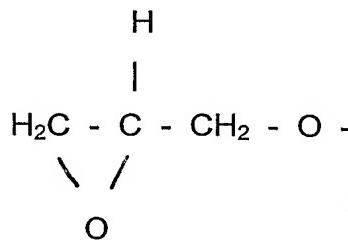
R_5 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder

- d) einer Gruppe $\text{HO} - X' - Y'$, wobei X' und Y' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen
- e) einer Gruppe



wobei X'' und Y'' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen, n für null oder eins und R_6 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht

- f) einer Gruppe $(R_7\text{O})_3 - \text{Si} - X''' - Y'''$, worin R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und X''' sowie Y''' die gleichen Bedeutungen wie X und Y besitzen
- g) einer Gruppe



und dass das Polymer zu 20 % Umsatz polymerisiert wird.

4. Kunststoffformkörper, hergestellt unter Verwendung des funktionellen Sirups nach Anspruch 1.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein polymeres gelöstes Bindemittel für Pigmente auf Basis von Methylmethacrylat, wobei das Bindemittel ein Polymerisat aus Methylmethacrylat und einer oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Verbindungen ist und in Form eines teilpolymerisierten Sirups eingesetzt wird.